

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-017010

(43)Date of publication of application : 17.01.2003

(51)Int.Cl.

H01M 2/02
H01M 4/06
H01M 4/52
H01M 4/62
H01M 4/64
H01M 6/06

(21)Application number : 2001-199763

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 29.06.2001

(72)Inventor : HIKATA SEIICHI

(54) ALKALINE DRY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve a content of a positive electrode active material to realize high capacity of an alkaline dry battery, and to prevent deterioration of heavy load characteristics after storage.

SOLUTION: This alkaline dry battery has a bottomed cylindrical positive electrode can doubling as a positive electrode terminal, a hollow cylindrical positive electrode mixture disposed inside the positive electrode can, and a gelatinous zinc negative electrode filled in the hollow part of the mixture through a bottomed cylindrical separator.

As the positive electrode can, the can is manufactured as follows: a nickel-cobalt alloy plating layer is formed on one face of a cold-rolled steel plate material previously formed with a nickel plating layer on both faces, and the steel plate material is press drawn and ironed such that the face formed with the alloy plating layer becomes the inner face.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

Ni/graphite

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder which serves as a positive-electrode terminal -- a cylindrical positive electrode -- a mixture and a closed-end cylinder-like separator -- minding -- said positive electrode -- The alkaline battery characterized by using the can which carried out drawing ironing so that a nickel-cobalt alloy deposit might be formed in one field of the cold rolled steel plate material which made the nickel-plating layer form in both sides beforehand as said positive-electrode can and the field might turn into an inner surface.

[Claim 2] In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder which serves as a positive-electrode terminal -- a cylindrical positive electrode -- a mixture and a closed-end cylinder-like separator -- minding -- said positive electrode -- Heat-treat the cold rolled steel plate material in which the cobalt deposit was made to form, and a nickel-cobalt alloy deposit is made to form between a nickel-plating layer and a cobalt deposit on a nickel-plating layer to both sides beforehand as said positive-electrode can. The alkaline battery characterized by using the can which carried out drawing ironing and produced this steel plate.

[Claim 3] In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder which serves as a positive-electrode terminal -- a cylindrical positive electrode -- a mixture and a closed-end cylinder-like separator -- minding -- said positive electrode -- A nickel-plating layer is made to form in one field of a **** rolled-steel plate as said positive-electrode can. The alkaline battery characterized by using the can which carried out drawing ironing so that a nickel-cobalt alloy deposit might be made to form in another field and a nickel-cobalt alloy deposit might become an inner surface.

[Claim 4] said positive electrode -- the alkaline battery according to claim 1 to 3 characterized by using the oxy-nickel hydroxide with which the mixture was coated with the cobalt compound.

[Claim 5] The alkaline battery according to claim 1 to 4 with which the conductive film which uses graphite powder as a principal component is formed in the inner surface of said positive-electrode can.

[Claim 6] a positive electrode -- a mixture -- the alkaline battery according to claim 1 to 5 whose inner graphite powder content is below 8 mass %.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the alkaline battery carries out an engine-performance improvement and it was made to fit a heavy-loading application.

[0002]

[Description of the Prior Art] The application of super-heavy loading or heavy loading has been required of the latest alkaline battery like portable AV equipments, such as a notebook sized personal computer, a CD player, MD player, and a liquid crystal television, and a cellular phone. in this dry cell, after the positive-electrode can carries out drawing ironing of what performed nickel plating to both sides of a steel plate beforehand or it carries out spinning only with a steel plate, it performs nickel plating, and the thing in which the conductive film which uses graphite powder as a principal component was made to form uses it for an inner surface, respectively -- having -- **** -- thereby -- a positive electrode -- the contact resistance of a mixture and a positive-electrode can was reduced, and the heavy-loading property is improved.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] by the way -- in order to realize high capacity-ization in an alkaline battery -- a positive electrode -- a mixture -- inner manganese-dioxide content must be made to increase and the content of the graphite powder of an electric conduction agent becomes low inevitably. this -- a positive electrode -- the contact resistance of a mixture and a positive-electrode can is increased, and it becomes the cause of reducing lowering and the heavy-loading property of a short-circuit current. Although making a conductive film form in the inner surface of a positive-electrode can is performed as this cure as described above, such a high capacity-ized cell has the problem that a heavy-loading property falls, after storage, especially elevated-temperature storage. It aims at this invention having coped with the above-mentioned problem, having been made, and attaining high capacity-ization of an alkaline battery, and preventing lowering of the heavy-loading property after storage.

[0004]

[Means for Solving the Problem] the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder with which the 1st this invention serves as a positive-electrode terminal -- a cylindrical positive electrode -- with a mixture In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up a closed-end cylinder-like separator -- minding -- said positive electrode -- It is the alkaline battery characterized by using the can which carried out drawing ironing so that a nickel-cobalt alloy deposit might be formed in one field of the cold rolled steel plate material which made the nickel-plating layer form in both sides beforehand as said positive-electrode can and the field might turn into an inner surface.

[0005] the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder with which the 2nd this invention serves as a positive-electrode terminal -- a cylindrical positive electrode -- with a mixture In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up a closed-end cylinder-like separator -- minding -- said

positive electrode -- Heat-treat the cold rolled steel plate material in which the cobalt deposit was made to form, and a nickel-cobalt alloy deposit is made to form between a nickel-plating layer and a cobalt deposit on a nickel-plating layer to both sides beforehand as said positive-electrode can. It is the alkaline battery characterized by using the can which carried out drawing ironing and produced this steel plate.

[0006] moreover, the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder with which the 3rd this invention serves as a positive-electrode terminal -- a cylindrical positive electrode -- with a mixture In an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up a closed-end cylinder-like separator -- minding -- said positive electrode -- A nickel-plating layer is made to form in one field of a **** rolled-steel plate as said positive-electrode can. It is the alkaline battery characterized by using the can which carried out drawing ironing so that a nickel-cobalt alloy deposit might be made to form in another field and a nickel-cobalt alloy deposit might become an inner surface.

[0007] moreover, the above 1st thru/or the 3rd this invention -- setting -- said positive electrode -- it is desirable to use the oxy-nickel hydroxide coated with the cobalt compound as positive active material contained in a mixture.

[0008] Furthermore, in the above 1st thru/or the 3rd this invention, it is desirable to form in the inner surface of said positive-electrode can the conductive film which uses graphite powder as a principal component.

[0009] further -- the above 1st thru/or the 3rd this invention -- setting -- a positive electrode -- a mixture -- it is desirable for inner graphite powder content to be below 8 mass %.

[0010]

[Embodiment of the Invention] the alkaline battery of this invention -- a positive-electrode can and a positive electrode -- in the high-capacity-ized dry cell, the heavy-loading property after elevated-temperature storage is improved by improving a mixture. namely, the hollow arranged in the positive-electrode can and positive-electrode can of the closed-end cylinder with which this invention serves as a positive-electrode terminal -- a cylindrical positive electrode -- with a mixture a closed-end cylinder-like separator -- minding -- said positive electrode -- in an alkaline battery equipped with the gel zinc negative electrode with which the centrum of a mixture was filled up, it is characterized by using the can which carried out drawing ironing of the cold rolled steel plate material which made the deposit form in a front face beforehand as said positive-electrode can. And it is a deposit on this front face of a steel plate (1). On both the front faces of a cold rolled steel plate What formed the nickel-plating layer and formed the nickel-cobalt alloy deposit in the inside front face further (2) On both the front faces of a cold rolled steel plate Thing which a cobalt deposit is made to form on a nickel-plating layer, and this was subsequently heat-treated [thing] and made the nickel-cobalt alloy deposit form in the question of a nickel-plating layer and a cobalt deposit (3) A nickel-plating layer is made to form in the front face used as the outside surface of a cold rolled steel plate. The thing which made the nickel-cobalt alloy deposit form in another field used as an internal surface is employable.

[0011] In this invention, in case it makes the gap of the male of metal mold, and a female mold board thickness extent of a processed steel plate in case drawing ironing carries out spinning of the steel plate with the press using metal mold, and it carries out spinning with a press, it means processing performed so that a scratch crack may be formed in the steel plate front face which touches a male. The "ten-point average of roughness height" specified to specification B0601-1994 of JIS was used for the roughness on the front face of a steel plate by the scratch crack. The measuring method of this surface roughness is the approach of measuring the granularity at the time of making the head radius of a sensing pin into less than [2micrometer**25%], contacting this sensing pin to a cell terminal side, and making it move 1mm under the load of 0.7 or less mNs, and per second 0.1mm conditions of constant speed. In this invention, it measures by this approach and the thing with an extent of 2-5 micrometers is suitable.

[0012] since the positive-electrode can used with the alkaline battery of this invention of the above-mentioned deposit configuration (1) constitutes a concavo-convex field by the very fine crack which nickel-cobalt alloy plating formed in the inner surface generated at the time of drawing ironing -- a positive electrode -- a touch area with a mixture or a conductive film becomes large, and cell internal

resistance is reduced. It is rare for an iron substrate to be exposed on the other hand, even if these layers crack since the nickel-plating layer is further formed in the bottom of a nickel-cobalt alloy deposit. therefore, oxidation of the iron at the time of carrying out elevated-temperature storage -- a positive electrode -- contact resistance with a mixture or a conductive film does not become large, and degradation of the heavy-loading property after elevated-temperature storage is small.

[0013] Moreover, in the cobalt deposit formed in the inner surface, at the time of drawing ironing, a fine crack occurs and the positive-electrode can used with the alkaline battery of the above-mentioned deposit configuration (2) also constitutes a concavo-convex field. In this case, since the nickel-cobalt alloy deposit is formed between the nickel-plating layer and the cobalt deposit, the crystal of plating becomes precise, a degree of hardness becomes high and spacing of a crack becomes still denser. therefore, a positive electrode -- while a touch area with a mixture or a conductive film becomes large -- a positive electrode -- the adhesion of a mixture can improve and the internal resistance of a cell can be reduced further. Moreover, it crocodiles also in this case, and since the nickel-cobalt alloy deposit is further formed in the bottom of the cobalt deposit carried out, even if a cobalt deposit cracks, an iron substrate cannot be exposed and degradation of the heavy-loading property after elevated-temperature storage can be prevented.

[0014] In the nickel-cobalt alloy deposit formed in the inner surface, at the time of drawing ironing, a fine crack occurs and the positive-electrode can used with the alkaline battery of a deposit configuration (3) next also constitutes a concavo-convex field. in this case -- since a nickel-cobalt alloy deposit has the high degree of hardness -- spacing of a crack -- dense -- becoming -- therefore, a positive electrode -- while a touch area with a mixture or a conductive film becomes large -- a positive electrode -- the adhesion of a mixture improves and the internal resistance of a cell is reduced. Since the degree of hardness of a nickel-cobalt alloy deposit is high, it generates only in the surface section very much, and a crack does not have the thing of this deposit which an iron substrate exposes by the crack. Therefore, degradation of the heavy-loading property after elevated-temperature storage can be prevented like the above-mentioned invention.

[0015] the deposit which has specific lamination in this invention on the front face of the cold rolled steel plate used for the above-mentioned positive-electrode can -- constituting -- the time of drawing processing -- a front face -- surface roughening -- carrying out -- a positive electrode -- while making a touch area with a mixture increase and reduction-izing internal resistance -- a positive electrode -- contact resistance is further reduction-ized by using as a mixture the oxy-nickel hydroxide coated with the cobalt compound. Moreover, contact resistance can also decrease further the inner surface of the positive-electrode can in this invention by forming the conductive film which uses graphite powder as a principal component further. consequently, a positive electrode -- a mixture -- the quantity of an inner graphite powder content can be decreased below to 8 mass %, the amount of the oxy-nickel hydroxide coated with the part cobalt compound can be made to increase, and high capacity-ization can be attained. In addition, in this invention, since eliminating graphite powder thoroughly has the remarkable increment in internal resistance, it is not realistic, and as for 3 mass % extent at least, adding is desirable.

[0016]

[Example] Hereafter, the example of this invention is explained to a detail.

(Example 1) The nickel-cobalt alloy deposit with a thickness of 1-2 micrometers was made to form in one field of the cold rolled steel plate material which made the nickel-plating layer with a thickness of 1-2 micrometers form in both sides beforehand further first. Formation of this nickel-cobalt alloy deposit contained nickel-sulfate 240 g/l, nickel chloride 45 g/l, cobalt sulfate 15 g/l, boric-acid 30 g/l, and formalin 2.5 ml/l, processed them by PH4.0 and the wye ZUBERUGU bath of 55 degrees C of bath temperature, and was performed.

[0017] Using this steel plate, drawing ironing was carried out and the positive-electrode can was formed in cylindrical [of an owner bottom] so that a nickel-cobalt alloy deposit side might become inside. The configuration of the deposit of this positive-electrode can is shown in drawing 2 . As shown in this drawing, the nickel-plating layer 10 with a thickness of 1-2 micrometers is formed in the steel plate 9 of a positive-electrode can, and the nickel-cobalt alloy deposit 11 with a thickness of 1-2 micrometers is

formed in the field which becomes the can inside on it.

[0018] Thus, the conductive film which uses graphite powder as a principal component except for the part which touches the gasket of opening at the inner surface of the formed positive-electrode can was formed. The method of application of a conductive film dilutes the conductive paint which uses graphite powder as a principal component with low-boiling point organic solvents, such as a methyl ethyl ketone, and performs it by applying to a positive-electrode can inner surface in the shape of a fog with a spray gun, and it is made not to apply it to the part which touches the gasket of positive-electrode can opening. After applying conductive coating material with a spray gun, a solvent is evaporated with a dryer. The thickness of the remaining electric conduction film has desirable about 1-10 micrometers. The configuration of the deposit of this positive-electrode can is shown in drawing 3. In drawing 3, 12 is a conductive film.

[0019] The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery shown in drawing 1 was assembled using the positive-electrode can with which the conductive film shown in drawing 3 was formed. In this drawing 1, 1 is the positive-electrode can of the closed-end cylindrical shape which serves as the positive-electrode terminal manufactured by the aforementioned approach, as described above, a nickel-plating layer with a thickness of 1-2 micrometers is formed in the inner surface side of this positive-electrode can, a nickel-cobalt alloy deposit with a thickness of 1-2 micrometers is formed on it, and the conductive film is further formed on it.

[0020] three positive electrodes which carried out pressing to the shape of a cylinder into this positive-electrode can -- division restoration of the mixture 2 is carried out. a positive electrode -- the oxy-nickel hydroxide 120 weight section which coated the mixture 2 with the cobalt compound, the graphite powder 10.5 weight section, and the alkali electrolytic-solution 6.0 weight section -- mixing -- this -- a die -- using -- a predetermined pressure -- hollow -- cylindrical -- pressing -- carrying out -- a high-capacity-izing of discharge capacity sake -- a positive electrode -- the graphite powder content in a mixture 2 is 8 mass %. moreover, a positive electrode -- the separator 3 of the shape of a closed-end cylinder which consists of a nonwoven fabric of Vinyon and PVA fiber is arranged at the centrum of a mixture 2. It fills up with the gel zinc negative electrode 4 which consists of polyacrylic acid as non-**-ized zinc alloy powder, the alkali electrolytic solution, and a gelling agent through this separator 3. In the gel zinc negative electrode 4, as the negative-electrode current collection rod 5 of true iron inserts the point in the gel negative electrode 4, it is equipped with it. The insulating gasket 6 which consists of duplex annular polyamide resin is arranged by the up periphery of the negative-electrode current collection rod 5, and the up inner skin of the positive-electrode can 1. Moreover, the ring-like metal plate 7 is arranged between the duplex annular sections of an insulating gasket 6, and it is arranged by the metal plate 7 so that the metal obturation plate 8 of the hat mold which serves as a negative-electrode terminal may contact the head of the current collection rod 5. And seal opening of the inside of the positive-electrode can 1 is carried out with the gasket 6 and the metal obturation plate 8 by making the opening edge of the positive-electrode can 1 crooked in the inner direction.

[0021] (Example 2) The conductive film which uses graphite powder as a principal component was not formed in the inner surface, but the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 1 using the positive-electrode can manufactured like the example 1 except it.

[0022] (Example 1 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 1 except it, using the thing in which the conductive film which carries out drawing ironing of the cold rolled steel plate material which made the nickel-plating layer with a thickness of 1-2 micrometers form in both sides beforehand at the cylindrical shape of an owner bottom, and uses graphite powder as a principal component at a medial surface was formed, as a positive-electrode can.

[0023] (Example 2 of a comparison) After carrying out drawing ironing of the cold rolled steel plate material at the cylindrical shape of an owner bottom, the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 1 except it, using what was made to form a nickel-plating layer with a thickness of 1-2 micrometers, and formed the conductive film which uses graphite powder as a principal component at a medial surface as a positive-electrode can.

[0024] (Example 3 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like

the example 1 of a comparison except it without forming in a medial surface the conductive film which uses graphite powder as a principal component.

[0025] (Example 4 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 2 of a comparison except it without forming in a medial surface the conductive film which uses graphite powder as a principal component.

[0026] (Example 5 of a comparison) a positive electrode -- a mixture -- the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 1 except having used the manganese dioxide for inside.

[0027] (Example 6 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 5 of a comparison except it without forming in a medial surface the conductive film which uses graphite powder as a principal component.

[0028] About each LR6 form alkaline battery of examples 1-2 and the examples 1-6 of a comparison assembled as mentioned above, the internal resistance and discharge capacity in 20 degrees C after storing for zero day, ten days, and 60 days at 60 degrees C were investigated, and the result was shown in a table 1. Internal resistance (mohms) measured each ten cells using the 1kHz alternating current ohm-meter, and showed those averages. Discharge capacity carried out 2-ohm continuous discharge trial about each ten cells, and showed the average of the persistence time (min.) to termination electrical-potential-difference 0.9V.

[0029]

[A table 1]

	メッキ種類	導電性被膜の有無	正極合剤の材料	内部抵抗 (mΩ)			放電容量 (min.)		
				0H	10H	60H	0H	10H	60H
実施例 1	Ni-Co前 メッキ	有	NiOOH (Co化合物コート)	101	103	112	172	166	149
実施例 2	Ni-Co前 メッキ	無		103	107	120	171	161	142
比較例 1	Ni前メッキ	有		122	136	161	162	154	125
比較例 2	Ni後メッキ	有		123	158	182	157	147	91
比較例 3	Ni前メッキ	無	MnO ₂	159	172	200	137	101	66
比較例 4	Ni後メッキ	無		162	186	276	136	76	39
比較例 5	Ni-Co前 メッキ	有		102	115	124	168	158	139
比較例 6	Ni-Co前 メッキ	無		107	123	137	163	151	129

[0030] In addition, in a table, it is the column of the class of plating, and "front plating" is plating performed before performing drawing ironing of this invention, and "back plating" is plating performed after performing drawing ironing. Even if it stores examples 1-2 in 60 degrees C for 60 days, they are understood that there is little buildup of the internal resistance of a cell and there is also little degradation of discharge capacity compared with the examples 1-6 of a comparison, so that clearly from the above-mentioned table.

[0031] (Example 3) The temperature of 500-600 degrees C was applied to the hoop of the cold rolled steel plate material in which the cobalt deposit was made to form for several hours, and the nickel-cobalt alloy deposit was made to form between a nickel-plating layer and a cobalt deposit on a nickel-plating layer with a thickness of 1-2 micrometers to both sides beforehand. Using this steel plate, drawing ironing was carried out and the positive-electrode can was formed in the cylindrical shape of an owner bottom. The configuration of the deposit of this positive-electrode can is shown in drawing 4. As shown

in this drawing, the nickel-cobalt alloy deposit 11 with a thickness of 1-2 micrometers is formed in the steel plate 9 of a positive-electrode can, and the cobalt deposit 13 with a thickness of 1-2 micrometers is formed on it.

[0032] Thus, the conductive film which uses graphite powder as a principal component like an example 1 except for the part which touches the gasket of opening at the inner surface of the formed positive-electrode can was formed. The method of application of a conductive film dilutes the conductive paint which uses graphite powder as a principal component with low-boiling point organic solvents, such as a methyl ethyl ketone, and performs it by applying to a positive-electrode can inner surface in the shape of a fog with a spray gun, and it is made not to apply it to the part which touches the gasket of positive-electrode can opening. After applying conductive coating material with a spray gun, a solvent is evaporated with a dryer. The thickness of the remaining electric conduction film has desirable about 1-10 micrometers. The configuration of the deposit of this positive-electrode can is shown in drawing 5. In drawing 5, 12 is a conductive film. The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery shown in drawing 1 as well as an example 1 was assembled using the positive-electrode can with which the conductive film shown in drawing 5 was formed. the positive electrode of this cell -- the graphite powder content in a mixture 2 is 8 mass %.

[0033] (Example 4) The conductive film which uses graphite powder as a principal component was not formed in the inner surface, but the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 3 using the positive-electrode can manufactured like the example 3 except it.

[0034] (Example 7 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 5 of a comparison using the positive-electrode can manufactured like the example 3 except it.

[0035] (Example 8 of a comparison) The conductive film which uses graphite powder as a principal component was not formed in the inner surface, but the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 7 of a comparison except it. About the examples 3-4 assembled as mentioned above, said examples 1-4 of a comparison, and each LR6 form alkaline battery of 7 and 8, the internal resistance and discharge capacity in 20 degrees C after storing for zero day, ten days, and 60 days at 60 degrees C were investigated, and the result was shown in a table 2. Internal resistance (mohms) measured each ten cells using the 1kHz alternating current ohm-meter, and showed those averages. Discharge capacity carried out 2-ohm continuous discharge trial about each ten cells, and showed the average of the persistence time (min.) to termination electrical-potential-difference 0.9V.

[0036]

[A table 2]

	メッキ種類	導電性被膜の有無	正極合剤の材料	内部抵抗 (mΩ)			放電容量 (min.)		
				0日	10日	60日	0日	10日	60日
実施例3	Ni-Co合金	有	NiOOH (Co化合物コート)	102	104	111	174	167	150
実施例4	Ni-Co合金	無		104	106	122	171	160	144
比較例1	Ni前メッキ	有		122	136	161	162	154	125
比較例2	Ni後メッキ	有		123	158	182	157	147	91
比較例3	Ni前メッキ	無	MnO ₂	159	172	200	137	101	65
比較例4	Ni後メッキ	無		162	186	276	136	76	39
比較例7	Ni-Co合金	有		102	115	124	169	158	140
比較例8	Ni-Co合金	無		107	123	137	163	152	130

[0037] Compared with the examples 1-4 of a comparison, and 7 and 8, even if it stores examples 3-4 in 60 degrees C for 60 days, they are understood that there is little buildup of the internal resistance of a cell and there is also little degradation of discharge capacity, so that clearly from the above-mentioned table. spacing of the crack in which the degree of hardness generated [become / the crystal of plating / precise] this by becoming high at the time of processing since the nickel-cobalt alloy deposit was formed in the question of a steel plate and a cobalt deposit -- 0.1mm or less -- becoming (it being about 0.2-0.5mm only by the conventional nickel plating) -- this sake -- a positive electrode -- while a touch area with a mixture and a conductive film becomes large -- a positive electrode -- it is because the adhesion of a mixture improved.

[0038] (Example 5) The nickel-plating layer with a thickness of 1-3 micrometers was made to form in one field of cold rolled steel plate material, and the nickel-cobalt alloy deposit was made to form in

another field. Formation of this nickel-cobalt alloy deposit was performed like the example 1. Using this steel plate, drawing ironing was carried out and the positive-electrode can was formed in the cylindrical shape of an owner bottom so that a nickel-cobalt alloy deposit side might become inside. The configuration of the deposit of this positive-electrode can is shown in drawing 6. As shown in this drawing, the nickel-plating layer 10 with a thickness of 1-3 micrometers is formed in one field of the steel plate 9 of a positive-electrode can, and the nickel-cobalt alloy deposit 11 with a thickness of 1-3 micrometers is formed in another field. Thus, the conductive film which uses graphite powder as a principal component except for the part which touches the gasket of opening at the inner surface of the formed positive-electrode can was formed. The method of application of a conductive film dilutes the conductive paint which uses graphite powder as a principal component with low-boiling point organic solvents, such as a methyl ethyl ketone, and performs it by applying to a positive-electrode can inner surface in the shape of a fog with a spray gun, and it is made not to apply it to the part which touches the gasket of positive-electrode can opening. After applying conductive coating material with a spray gun, a solvent is evaporated with a dryer. The thickness of the remaining electric conduction film has desirable about 1-10 micrometers. The configuration of the deposit of this positive-electrode can is shown in drawing 7. In drawing 7, 12 is a conductive film.

[0039] The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery shown in drawing 1 was assembled using the positive-electrode can with which the conductive film shown in drawing 7 was formed. In this drawing 1, 1 is the positive-electrode can of the closed-end cylindrical shape which serves as the positive-electrode terminal manufactured by the aforementioned approach, as described above, the nickel-cobalt alloy deposit 11 with a thickness of 1-3 micrometers is formed in the inner surface side of this positive-electrode can, and the conductive film 12 is formed on it. a positive electrode -- the graphite powder content in a mixture 2 is 3 mass %.

[0040] (Example 6) a positive electrode -- the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 5 except the graphite powder content of a mixture being 5 mass %.

[0041] (Example 7) a positive electrode -- the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 5 except the graphite powder content of a mixture being 8 mass %.

[0042] (Example 8) The conductive film which uses graphite powder as a principal component was not formed in the inner surface of a positive-electrode can, but the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 5 except it.

[0043] (Example 9) The conductive film which uses graphite powder as a principal component was not formed in the inner surface of a positive-electrode can, but the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 6 except it.

[0044] (Example 10) The conductive film which uses graphite powder as a principal component was not formed in the inner surface of a positive-electrode can, but the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 7 except it.

[0045] (Example 9 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 5 except it, using the thing in which the conductive film which carries out drawing ironing of the cold rolled steel plate material which made the nickel-plating layer with a thickness of 1-3 micrometers form in both sides beforehand at the cylindrical shape of an owner bottom, and uses graphite powder as a principal component at a medial surface was formed, as a positive-electrode can.

[0046] (Example 10 of a comparison) a positive electrode -- the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 9 of a comparison except graphite. ***** of a mixture being 8%.

[0047] (Example 11 of a comparison) After carrying out drawing ironing of the cold rolled steel plate material at the cylindrical shape of an owner bottom, the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 5 except it, using what was made to form a nickel-plating layer with a thickness of 1-3 micrometers, and formed the conductive film which uses graphite powder as a principal component at a medial surface as a positive-electrode can.

[0048] (Example 12 of a comparison) a positive electrode -- the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 11 of a comparison except the graphite appending rate of a

mixture being 8%.

[0049] (Example 13 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 9 of a comparison except it without forming in an inner surface the conductive film which uses graphite powder as a principal component.

[0050] (Example 14 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 10 of a comparison except it without forming in an inner surface the conductive film which uses graphite powder as a principal component.

[0051] (Example 15 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 11 of a comparison except it without forming in an inner surface the conductive film which uses graphite powder as a principal component.

[0052] (Example 16 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 12 of a comparison except it without forming in an inner surface the conductive film which uses graphite powder as a principal component.

[0053] (Example 17 of a comparison) The JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 5 of a comparison using the positive-electrode can manufactured like the example 5 except it.

[0054] (Example 18 of a comparison) The conductive film which uses the end of vote lead powder as a principal component was not formed in the inner surface, but the JIS LR6 form (AA form) alkaline battery was assembled like the example 17 of a comparison except it.

[0055] About each LR6 form alkaline battery of the examples 5-10 assembled as mentioned above and the examples 5-12 of a comparison, the internal resistance and discharge capacity in 20 degrees C after storing for zero day, ten days, and 60 days at 60 degrees C were investigated, and the result was shown in a table 3. Internal resistance (mohms) measured each ten cells using the 1kHz alternating current ohm-meter, and showed those averages. Discharge capacity carried out 2-ohm continuous discharge trial about each ten cells, and showed the average of the persistence time (min.) to termination electrical-potential-difference 0.9V.

[0056]

[A table 3]

	メッキ種類	導電性被膜の有無	黒鉛添加率	内部抵抗 (mΩ)			放電容量 (mln.)		
				0日	10日	60日	0日	10日	60日
実施例 5	Ni-Cr合金	有	3%	103	106	115	175	165	149
実施例 6	メッキ	有	6%	103	105	113	174	167	152
実施例 7		有	8%	102	104	113	174	166	150
実施例 8		無	8%	106	110	121	171	161	142
実施例 9		無	5%	105	110	120	172	162	144
実施例 10		無	8%	105	109	119	171	160	144
比較例 9	Ni前メッキ	有	3%	123	136	161	160	149	119
比較例 10	Ni前メッキ	有	8%	121	135	160	162	154	125
比較例 11	Ni後メッキ	有	3%	123	158	192	152	140	81
比較例 12	Ni後メッキ	有	8%	123	156	190	157	147	91
比較例 13	Ni前メッキ	無	3%	151	165	198	129	88	41
比較例 14	Ni前メッキ	無	8%	149	163	196	137	101	65
比較例 15	Ni後メッキ	無	3%	152	190	260	130	55	19
比較例 16	Ni後メッキ	無	8%	151	188	251	134	76	39
比較例 17	Ni-Cr合金	有	8%	102	115	124	169	158	140
比較例 18	メッキ	無	8%	107	123	137	163	152	130

[0057] Even if it stores examples 5-10 in 60 degrees C for 60 days, they are understood that there is little buildup of the internal resistance of a cell and there is also little degradation of discharge capacity

compared with the examples 9-18 of a comparison, so that clearly from the above-mentioned table. spacing of the crack generated at the time of processing since as for this the nickel-cobalt alloy deposit was formed in the inner surface of a positive-electrode can by the cell of examples 5-10, the crystal of plating became precise and the degree of hardness became high -- 0.1mm or less -- becoming -- this sake -- a positive electrode -- while a touch area with a mixture and a conductive film becomes large -- a positive electrode -- it is because the adhesion of a mixture improved. in addition, a positive electrode -- since the effectiveness over internal resistance does not go up even if it makes [more] the graphite appending rate of a mixture than 8%, but discharge capacity tends to fall on the other hand, 8% of a graphite appending rate is desirable.

[0058]

[Effect of the Invention] it explained above -- as -- the alkaline battery of this invention -- each -- a positive-electrode can and a positive electrode -- by having improved the mixture, the problem of internal resistance buildup and the problem of ***** lowering accompanying high-capacity-izing can be solved, and the alkaline battery which was excellent in the heavy-loading property and the storage property with high capacity can be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-17010
(P2003-17010A)

(43) 公開日 平成15年1月17日 (2003.1.17)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト [*] (参考)
H 0 1 M	2/02	H 0 1 M	E 5 H 0 1 1
	4/06		D 5 H 0 1 7
	4/52		5 H 0 2 4
	4/62		C 5 H 0 5 0
	4/64		B

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-199763 (P2001-199763)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 日方 誠一

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社

(74) 代理人 100088487

弁理士 松山 允之 (外1名)

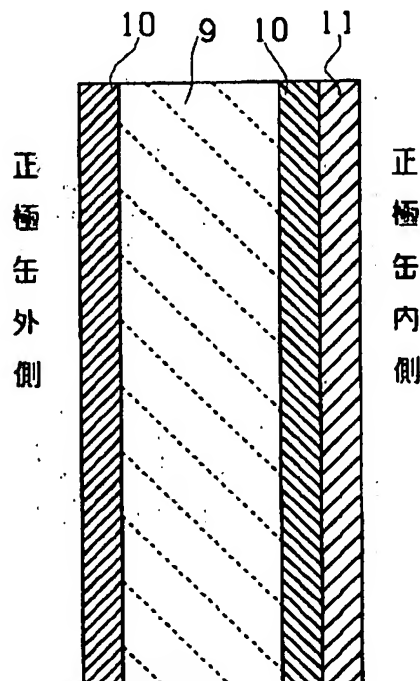
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ乾電池

(57) 【要約】

【課題】 正極活物質の含有率を向上させてアルカリ乾電池の高容量化を達成し、かつ貯蔵後の重負荷特性の低下を防止することを目的とする。

【解決手段】 正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め両面にニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材の一方の面にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成し、その面が内面になるようにプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め両面にニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材の一方の面にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成し、その面が内面になるようにプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池。

【請求項2】正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め両面にニッケルメッキ層の上にコバルトメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材を加熱処理してニッケルメッキ層とコバルトメッキ層との間にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成させ、この鋼板をプレス絞りしごき加工して作製した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池。

【請求項3】正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、冷間圧延鋼板材の一方の面にニッケルメッキ層を形成させ、もう一方の面にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成させ、ニッケル-コバルト合金メッキ層が内面になるようにプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池。

【請求項4】前記正極合剤にコバルト化合物でコーティングしたオキシ水酸化ニッケルを使用したことを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載のアルカリ乾電池。

【請求項5】前記正極缶の内面には、黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜が形成されている請求項1ないし請求項4のいずれかに記載のアルカリ乾電池。

【請求項6】正極合剤中の黒鉛粉末含有率が8質量%以下である請求項1ないし請求項5のいずれかに記載のアルカリ乾電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、性能改善して重負荷用途に適するようにしたアルカリ乾電池に関する。

【0002】

【従来の技術】ノート型パソコン、CDプレーヤ、MDプレーヤ、液晶テレビ等の携帯用AV機器、携帯電話などのように超重負荷あるいは重負荷の用途が最近のアルカリ乾電池に要求されてきている。かかる乾電池において、その正極缶は、鋼板の両面に予めニッケルメッキを施したものをプレス絞りしごき加工するか、鋼板のみで

絞り加工した後ニッケルメッキを施し、それぞれ内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成させたものが使用されており、これにより正極合剤と正極缶との接触抵抗を低減させ、重負荷特性を改善している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところでアルカリ乾電池において高容量化を実現させるためには、正極合剤中の二酸化マンガン含有率を増加させなければならない、必然的に導電剤の黒鉛粉末の含有率が低くなる。このことは、正極合剤と正極缶との接触抵抗を増大させ、短絡電流の低下や重負荷特性を低下させる原因となる。この対策として、上記したように正極缶の内面に導電性被膜を形成させることが行なわれているが、このような高容量化電池は、貯蔵後、特に高温貯蔵後に重負荷特性が低下するという問題がある。本発明は上記問題に対処してなされたもので、アルカリ乾電池の高容量化を達成し、かつ貯蔵後の重負荷特性の低下を防止することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】第1の本発明は、正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め両面にニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材の一方の面にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成し、その面が内面になるようにプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池である。

【0005】第2の本発明は、正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め両面にニッケルメッキ層の上にコバルトメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材を加熱処理してニッケルメッキ層とコバルトメッキ層との間にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成させ、この鋼板をプレス絞りしごき加工して作製した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池である。

【0006】また、第3の本発明は、正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、冷間圧延鋼板材の一方の面にニッケルメッキ層を形成させ、もう一方の面にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成させ、ニッケル-コバルト合金メッキ層が内面になるようにプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とするアルカリ乾電池である。

【0007】また、上記第1ないし第3の本発明において、前記正極剤に含まれる正極活物質として、コバルト化合物でコーティングしたオキシ水酸化ニッケルを使用することが望ましい。

【0008】さらに、上記第1ないし第3の本発明において、前記正極剤の内面には、黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜が形成されていることが望ましい。

【0009】さらに上記第1ないし第3の本発明において、正極剤中の黒鉛粉末含有率が8質量%以下であることが望ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明のアルカリ乾電池は、正極缶及び正極剤を改良することによって高容量化した乾電池において高温貯蔵後の重負荷特性を改善したものである。すなわち、本発明は、正極端子を兼ねる有底円筒の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極剤と、有底円筒状のセパレータを介して前記正極剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極とを備えるアルカリ乾電池において、前記正極缶として、予め表面にメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材をプレス絞りしごき加工した缶を使用したことを特徴とする。そして、この鋼板表面のメッキ層としては、

(1) 冷間圧延鋼板の両表面に、ニッケルメッキ層を形成し、さらに内側表面にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成したもの

(2) 冷間圧延鋼板の両表面に、ニッケルメッキ層の上にコバルトメッキ層を形成させ、次いでこれを加熱処理してニッケルメッキ層とコバルトメッキ層との間にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成させたもの

(3) 冷間圧延鋼板の外表面となる表面にニッケルメッキ層を形成させ、内表面となるもう一方の面にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成させたものを採用することができる。

【0011】本発明において、プレス絞りしごき加工とは、鋼板を金型を用いたプレスにより絞り加工する際に、金型の雄型と雌型との間隙を被加工鋼板の板厚程度とし、プレスにより絞り加工する際に、雄型に接する鋼板表面に擦過キズが形成されるように行う加工をいう。その擦過キズによる鋼板表面の粗面度は、JISの規格B0601-1994に規定されている「十点平均粗さ」を用いた。この表面粗さの測定方法は、触針の先端半径を $2\mu\text{m} \pm 25\%$ 以内とし、この触針を電池端子面に接触させて、0.7mN以下の荷重、毎秒0.1mmの一定速度の条件下で1mm移動させたときの粗さを測定する方法である。本発明においては、この方法によって測定して、2~5 μm の程度のものが適している。

【0012】上記メッキ層構成(1)の本発明のアルカリ乾電池で使用する正極缶は、その内面に形成されたニッケル-コバルト合金メッキが、プレス絞りしごき加工時に発生した非常に細かいひび割れによって凹凸面を構

成するので、正極剤や導電性被膜との接触面積が大きくなり、電池内部抵抗を低減させる。一方、ニッケル-コバルト合金メッキ層の下には更にニッケルメッキ層が形成されているので、これらの層がひび割れしても鉄の下地が露出することが少ない。したがって、高温貯蔵した際の鉄の酸化により、正極剤や導電性被膜との接触抵抗が大きくなることなく、高温貯蔵後の重負荷特性の劣化が小さい。

【0013】また、上記メッキ層構成(2)のアルカリ乾電池で使用する正極缶も、その内面に形成されたコバルトメッキ層にプレス絞りしごき加工時に細かいひび割れが発生し、凹凸面を構成する。この場合はニッケルメッキ層とコバルトメッキ層との間にニッケル-コバルト合金メッキ層が形成されているので、メッキの結晶が緻密になり、硬度が高くなって、ひび割れの間隔が一層密になる。そのため正極剤や導電性被膜との接触面積が大きくなるとともに、正極剤の密着性が向上し、電池の内部抵抗をさらに低減させることができる。またこの場合もひび割れしたコバルトメッキ層の下には更にニッケル-コバルト合金メッキ層が形成されているので、コバルトメッキ層がひび割れしても鉄の下地が露出することがなく、高温貯蔵後の重負荷特性の劣化を阻止することができる。

【0014】次にメッキ層構成(3)のアルカリ乾電池で使用する正極缶も、内面に形成されたニッケル-コバルト合金メッキ層にプレス絞りしごき加工時に細かいひび割れが発生し、凹凸面を構成する。この場合、ニッケル-コバルト合金メッキ層は硬度が高いため、ひび割れの間隔が密になり、そのため正極剤や導電性被膜との接触面積が大きくなるとともに正極剤の密着性が向上し、電池の内部抵抗を低減させる。ニッケル-コバルト合金メッキ層の硬度が高いため、ひび割れはこのメッキ層のごく表層部にのみ発生し、ひび割れによって鉄の下地が露出することがない。したがって、上記の発明同様に高温貯蔵後の重負荷特性の劣化を阻止することができる。

【0015】本発明においては、上記正極缶に用いる冷間圧延鋼板の表面に特定の層構成を有するメッキ層を構成して、プレス絞り加工時に表面を粗面化して正極剤との接触面積を増加させ、内部抵抗を低減化するとともに、正極剤として、コバルト化合物でコーティングしたオキシ水酸化ニッケルを用いることによりさらに接触抵抗を低減化するものである。また、本発明における正極缶の内面には、さらに黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成することによってさらに接触抵抗が減少させることもできる。その結果、正極剤中の黒鉛粉末含有量を8質量%以下に減量して、その分コバルト化合物でコーティングしたオキシ水酸化ニッケルの量を増加させることができ、高容量化を達成できる。なお、本発明においては、黒鉛粉末を完全に排除することは内部抵抗の

増加が著しいため現実的でなく、少なくとも3質量%程度は添加することが望ましい。

【0016】

【実施例】以下、本発明の実施例について詳細に説明する。

(実施例1) まず、予め両面に厚さ1~2 μ mのニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材の一方の面に更に厚さ1~2 μ mのニッケル-コバルト合金メッキ層を形成させた。このニッケル-コバルト合金メッキ層の形成は、硫酸ニッケル240g/l、塩化ニッケル45g/l、硫酸コバルト15g/l、ホウ酸30g/lおよびホルマリン2.5ml/lを含有し、PH4.0、浴温55℃のワイズベルグ浴で処理して行なった。

【0017】この鋼板を用いて、ニッケル-コバルト合金メッキ層面が内側になるように、有底の円筒型にプレス絞りしごき加工して正極缶を形成した。この正極缶のメッキ層の構成を図2に示す。この図に示されるように、正極缶の鋼板9には厚さ1~2 μ mのニッケルメッキ層10が形成され、その上に、缶内側になる面に厚さ1~2 μ mのニッケル-コバルト合金メッキ層11が形成されている。

【0018】このように形成した正極缶の内面に、開口部のガスケットと接する部分を除いて黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成した。導電性被膜の塗布方法は、黒鉛粉末を主成分とする導電性塗料をメチルエチルケトン等の低沸点有機溶剤にて希釈し、スプレーガンによって霧状に正極缶内面に塗布することによって行ない、正極缶開口部のガスケットに接する部分には塗布しないようにする。導電塗料をスプレーガンにて塗布した後、乾燥機にて溶剤を蒸発させる。残った導電膜の厚さは1~10 μ m程度が望ましい。この正極缶のメッキ層の構成を図3に示す。図3において12は導電性被膜である。

【0019】図3に示す導電性被膜が形成された正極缶を用いて、図1に示すJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。この図1において、1は前記の方法で製造した正極端子を兼ねる有底円筒形の正極缶であり、前記したように、この正極缶の内面側には厚さ1~2 μ mのニッケルメッキ層が形成され、その上に厚さ1~2 μ mのニッケル-コバルト合金メッキ層が形成され、更にその上に導電性被膜が形成されている。

【0020】この正極缶内には円筒状に加圧成形した3個の正極合剤2が分割充填されている。正極合剤2はコバルト化合物でコーティングしたオキシ水酸化ニッケル120重量部、黒鉛粉末10.5重量部、アルカリ電解液6.0重量部を混合し、これを成形型を用いて所定の圧力で中空円筒状に加圧成形したものであり、放電容量の高容量化のために正極合剤2中の黒鉛粉末含有率は8質量%となっている。また、正極合剤2の中空部にはビニロン及びPVA繊維の不織布からなる有底円筒状のセ

パレータ3が配置されている。このセパレータ3を介して、無汞化亜鉛合金粉末、アルカリ電解液及びゲル化剤としてのポリアクリル酸からなるゲル状亜鉛負極4が充填されている。ゲル状亜鉛負極4内には真鉄製の負極集電棒5が、その先端部をゲル状負極4に差し込むようにして装着されている。負極集電棒5の上部外周及び正極缶1の上部内周面には二重環状のポリアミド樹脂からなる絶縁ガスケット6が配設されている。また、絶縁ガスケット6の二重環状部の間にはリング状の金属板7が配設され、かつ金属板7には負極端子を兼ねる帽子型の金属封口板8が集電棒5の頭部に当接するように配設されている。そして、正極缶1の開口縁を内方に屈曲させることによりガスケット6及び金属封口板8で正極缶1内を密封口している。

【0021】(実施例2) その内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は実施例1と同様にして製造した正極缶を用いて、実施例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0022】(比較例1) 予め両面に厚さ1~2 μ mのニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延鋼板材を有底の円筒形にプレス絞りしごき加工し、内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成したものを正極缶として用い、それ以外は実施例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0023】(比較例2) 冷間圧延鋼板材を有底の円筒形にプレス絞りしごき加工した後で、厚さ1~2 μ mのニッケルメッキ層を形成させ、内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成したものを正極缶として用い、それ以外は実施例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0024】(比較例3) 内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0025】(比較例4) 内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例2と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0026】(比較例5) 正極合剤中に二酸化マンガンを使用したこと以外は実施例1と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0027】(比較例6) 内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例5と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0028】上記のようにして組み立てた実施例1~2、比較例1~6の各LR6形アルカリ乾電池について、60℃で0日、10日及び60日間貯蔵した後の、20℃における内部抵抗と放電容量を調べ、その結果を

表1に示した。内部抵抗 ($m\Omega$) はそれぞれの電池10個を1kHzの交流抵抗計を用い測定し、それらの平均値を示した。放電容量はそれぞれの電池10個について2 Ω 連続放電試験を実施し、終止電圧0.9Vまでの持続時間 (min.) の平均値を示した。

【0029】

【表1】

	メッキ種類	導電性被膜の有無	正極合剤の材料	内部抵抗 ($m\Omega$)			放電容量 (min.)		
				0日	10日	60日	0日	10日	60日
実施例1	Ni-Co前メッキ	有	NiOOH (Co化合物コート)	101	103	112	172	166	149
実施例2	Ni-Co前メッキ	無		103	107	120	171	161	142
比較例1	Ni前メッキ	有		122	136	161	162	154	125
比較例2	Ni後メッキ	有		123	158	182	157	147	91
比較例3	Ni前メッキ	無		159	172	200	137	101	65
比較例4	Ni後メッキ	無		162	186	276	136	76	39
比較例5	Ni-Co前メッキ	有	MnO ₂	102	115	124	168	158	139
比較例6	Ni-Co前メッキ	無		107	123	137	163	151	129

【0030】なお、表において、メッキの種類の欄で、「前メッキ」とは、本発明のプレス絞りしごき加工を行う前に行うメッキであり、「後メッキ」とは、プレス絞りしごき加工を行った後に行うメッキである。上記表から明らかなように、実施例1～2は、比較例1～6に比べて、60℃に60日間貯蔵しても電池の内部抵抗の増大が少なく、放電容量の劣化も少ないことが判る。

【0031】(実施例3) 予め両面に厚さ1～2 μm のニッケルメッキ層の上にコバルトメッキ層を形成させた

冷間圧延鋼板材のフープ材に500～600℃の温度を数時間かけ、ニッケルメッキ層とコバルトメッキ層の間にニッケル-コバルト合金メッキ層を形成させた。この鋼板を用いて、有底の円筒形にプレス絞りしごき加工して正極缶を形成した。この正極缶のメッキ層の構成を図4に示す。この図に示されるように、正極缶の鋼板9には厚さ1～2 μm のニッケル-コバルト合金メッキ層11が形成され、その上に厚さ1～2 μm のコバルトメッキ層13が形成されている。

【0032】このように形成した正極缶の内面に、実施例1と同様に、開口部のガスケットと接する部分を除いて黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成した。導電性被膜の塗布方法は、黒鉛粉末を主成分とする導電性塗料をメチルエチルケトン等の低沸点有機溶剤にて希釈し、スプレーガンによって霧状に正極缶内面に塗布することによって行ない、正極缶開口部のガスケットに接する部分には塗布しないようにする。導電塗料をスプレーガンにて塗布した後、乾燥機にて溶剤を蒸発させる。残った導電膜の厚さは1～10 μm 程度が望ましい。この正極缶のメッキ層の構成を図5に示す。図5において、12は導電性被膜である。図5に示す導電性被膜が形成された正極缶を用いて、実施例1と同じく図1に示すJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。この電池の正極合剤2中の黒鉛粉末含有率は8質量%となっている。

【0033】(実施例4) その内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は実施例3と同様にして製造した正極缶を用いて、実施例3と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0034】(比較例7) 実施例3と同様にして製造した正極缶を用いて、それ以外は比較例5と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0035】(比較例8) その内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は比較例7と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。上記のようにして組み立てた実施例3～4と、前記比較例1～4、7、8の各LR6形アルカリ乾電池について、60℃で0日、10日及び60日間貯蔵した後の、20℃における内部抵抗と放電容量を調べ、その結果を表2に示した。内部抵抗 ($m\Omega$) はそれぞれの電池10個を1kHzの交流抵抗計を用い測定し、それらの平均値を示した。放電容量はそれぞれの電池10個について2 Ω 連続放電試験を実施し、終止電圧0.9Vまでの持続時間 (min.) の平均値を示した。

【0036】

【表2】

	メッキ種類	導電性被膜の有無	正極合剤の材料	内部抵抗 (mΩ)			放電容量 (min.)		
				0H	10H	60H	0H	10H	60H
実施例3	Ni-Co合金	有	NiOOH (Co化合物コート)	102	104	111	174	167	150
実施例4	Ni-Co合金	無		104	106	122	171	160	144
比較例1	Ni前メッキ	有		122	136	161	162	154	125
比較例2	Ni後メッキ	有		123	158	182	167	147	91
比較例3	Ni前メッキ	無		159	172	200	137	101	66
比較例4	Ni後メッキ	無		162	186	276	136	76	39
比較例7	Ni-Co合金	有	MnO ₂	102	115	124	169	158	140
比較例8	Ni-Co合金	無		107	123	137	163	152	130

【0037】上記表から明らかなように、実施例3～4は、比較例1～4、7、8に比べて、60℃に60日間貯蔵しても電池の内部抵抗の増大が少なく、放電容量の劣化も少ないことが判る。これは、銅板とコバルトメッキ層との間にニッケルコバルト合金メッキ層が形成されているので、メッキの結晶が緻密になり、硬度が高くなって、加工時に発生したひび割れの間隔が0.1mm以下となり（従来のニッケルメッキのみでは0.2～0.5mm程度）このため正極合剤及び導電性被膜との接触面積が大きくなるとともに、正極合剤の密着性が向上したためである。

【0038】（実施例5）冷間圧延銅板材の一方の面に厚さ1～3μmのニッケルメッキ層を形成させ、もう一方の面にニッケルコバルト合金メッキ層を形成させた。このニッケルコバルト合金メッキ層の形成は、実

施例1と同様にして行なった。この銅板を用いて、ニッケルコバルト合金メッキ層が内側になるように、有底の円筒形にプレス絞りしごき加工して正極缶を形成した。この正極缶のメッキ層の構成を図6に示す。この図に示されるように、正極缶の銅板9の一方の面には厚さ1～3μmのニッケルメッキ層10が形成され、もう一方の面には厚さ1～3μmのニッケルコバルト合金メッキ層11が形成されている。このように形成した正極缶の内面に、開口部のガスケットと接する部分を除いて黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成した。導電性被膜の塗布方法は、黒鉛粉末を主成分とする導電性塗料をメチルエチルケトン等の低沸点有機溶剤にて希釈し、スプレーガンによって霧状に正極缶内面に塗布することによって行ない、正極缶開口部のガスケットに接する部分には塗布しないようにする。導電塗料をスプレーガンにて塗布した後、乾燥機にて溶剤を蒸発させる。残った導電膜の厚さは1～10μm程度が望ましい。この正極缶のメッキ層の構成を図7に示す。図7において12は導電性被膜である。

【0039】図7に示す導電性被膜が形成された正極缶を用いて、図1に示すJIS規格LR6形（単3形）アルカリ乾電池を組み立てた。この図1において、1は前記の方法で製造した正極端子を兼ねる有底円筒形の正極缶であり、前記したように、この正極缶の内面側には厚さ1～3μmのニッケルコバルト合金メッキ層11が形成され、その上に導電性被膜12が形成されている。正極合剤2中の黒鉛粉末含有率は3質量%である。

【0040】（実施例6）正極合剤の黒鉛粉末含有率が5質量%であること以外は、実施例5と同様にしてJIS規格LR6形（単3形）アルカリ乾電池を組み立てた。

【0041】（実施例7）正極合剤の黒鉛粉末含有率が8質量%であること以外は、実施例5と同様にしてJIS規格LR6形（単3形）アルカリ乾電池を組み立てた。

【0042】（実施例8）正極缶の内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は実施例5と同様にしてJIS規格LR6形（単3形）アルカリ乾電池を組み立てた。

【0043】（実施例9）正極缶の内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は実施例6と同様にしてJIS規格LR6形（単3形）アルカリ乾電池を組み立てた。

【0044】（実施例10）正極缶の内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は実施例7と同様にしてJIS規格LR6形（単3形）アルカリ乾電池を組み立てた。

【0045】（比較例9）予め両面に厚さ1～3μmのニッケルメッキ層を形成させた冷間圧延銅板材を有底の円筒形にプレス絞りしごき加工し、内側面に黒鉛粉末を

主成分とする導電性被膜を形成したものを正極缶として用い、それ以外は実施例5と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0046】(比較例10)正極合剤の黒鉛添加率が8%であること以外は、比較例9と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0047】(比較例11)冷間圧延鋼板材を有底の円筒形にプレス絞りしごき加工した後で、厚さ1~3 μ mのニッケルメッキ層を形成させ、内側面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成したものを正極缶として用い、それ以外は実施例5と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0048】(比較例12)正極合剤の黒鉛添加率が8%であること以外は、比較例11と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0049】(比較例13)内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例9と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0050】(比較例14)内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例10と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0051】(比較例15)内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例11*

*と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0052】(比較例16)内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成しないで、それ以外は比較例12と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0053】(比較例17)実施例5と同様にして製造した正極缶を用いて、それ以外は比較例5と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0054】(比較例18)その内面に黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜を形成せず、それ以外は比較例17と同様にしてJIS規格LR6形(単3形)アルカリ乾電池を組み立てた。

【0055】上記のようにして組み立てた実施例5~10と、比較例5~12の各LR6形アルカリ乾電池について、6.0℃で0日、10日及び60日間貯蔵した後、20℃における内部抵抗と放電容量を調べ、その結果を表3に示した。内部抵抗(m Ω)はそれぞれの電池10個を1kHzの交流抵抗計を用い測定し、それらの平均値を示した。放電容量はそれぞれの電池10個について2 Ω 連続放電試験を実施し、終止電圧0.9Vまでの持続時間(min.)の平均値を示した。

【0056】

【表3】

	メッキ種類	導電性被膜の有無	黒鉛添加率	内部抵抗(m Ω)			放電容量(mln.)		
				0日	10日	60日	0日	10日	60日
実施例5	Ni-Cr合金	有	3%	103	106	115	175	165	149
実施例6	メッキ	有	6%	103	105	113	174	167	152
実施例7		有	8%	102	104	113	174	166	150
実施例8		無	3%	106	110	121	171	161	142
実施例9		無	5%	105	110	120	172	162	144
実施例10		無	8%	105	109	119	171	160	144
比較例9	Ni前メッキ	有	8%	123	136	161	160	149	119
比較例10	Ni前メッキ	有	8%	121	135	160	162	154	125
比較例11	Ni後メッキ	有	3%	123	158	192	152	140	81
比較例12	Ni後メッキ	有	8%	123	156	190	157	147	91
比較例13	Ni前メッキ	無	3%	151	165	198	129	88	41
比較例14	Ni前メッキ	無	8%	149	163	196	137	101	65
比較例15	Ni後メッキ	無	3%	152	190	260	130	55	19
比較例16	Ni後メッキ	無	8%	151	188	251	134	76	39
比較例17	Ni-Cr合金	有	8%	102	115	124	169	158	140
比較例18	メッキ	無	8%	107	123	137	163	152	130

【0057】上記表から明らかなように、実施例5~10は、比較例9~18に比べて、6.0℃に60日間貯蔵しても電池の内部抵抗の増大が少なく、放電容量の劣化も少ないことが判る。これは、実施例5~10の電池では正極缶の内面にニッケル-コバルト合金メッキ層が形成されているので、メッキの結晶が緻密になり、硬度が※50

※高くなったため、加工時に発生したひび割れの間隔が0.1mm以下となり、このため正極合剤及び導電性被膜との接触面積が大きくなるとともに、正極合剤の密着性が向上したためである。なお、正極合剤の黒鉛添加率を8%より多くしても内部抵抗に対する効果は上がらず、一方放電容量は低下する傾向があるので、黒鉛添加

率は8%までが好ましい。

【0058】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のアルカリ乾電池はいずれも、正極缶及び正極合剤を改良したことにより、高容量化に伴う内部抵抗増大の問題や垂負荷特性低下の問題を解決し、高容量で重負荷特性及び貯蔵特性に優れたアルカリ乾電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例であるアルカリ乾電池の断面図。

【図2】本発明の実施例における正極缶の層構成図。

【図3】本発明の他の実施例における正極缶の層構成図。

【図4】本発明の他の実施例における正極缶の層構成図。

【図5】本発明の他の実施例における正極缶の層構成図。

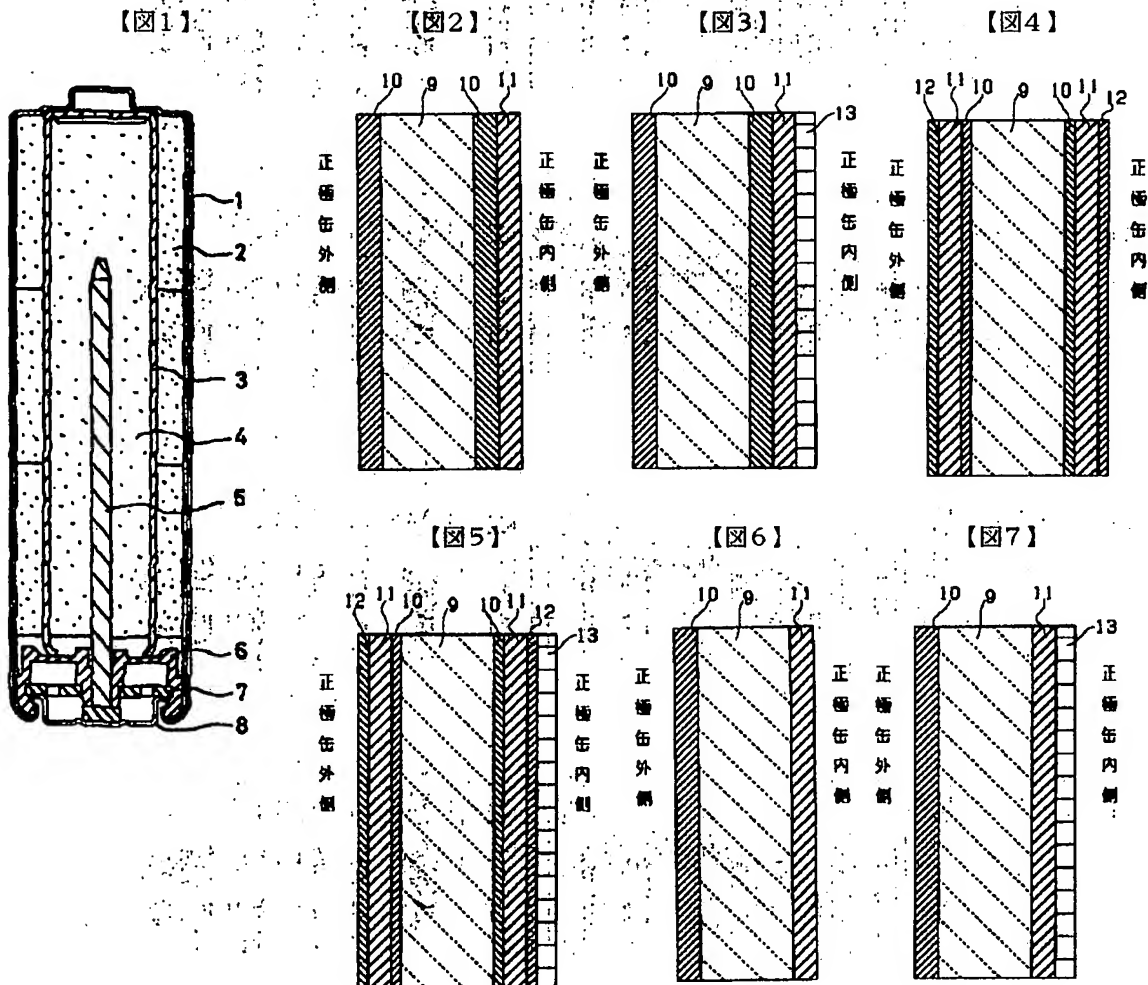
【図6】本発明の他の実施例における正極缶の層構成図。

図。

【図7】本発明の他の実施例における正極缶の層構成図。

【符号の説明】

- 1・・・正極缶
- 2・・・正極合剤
- 3・・・セパレータ
- 4・・・ゲル状亜鉛負極
- 5・・・負極集電棒
- 6・・・絶縁ガスケット
- 7・・・リング状金属板
- 8・・・金属封口板
- 9・・・冷間圧延鋼板材
- 10・・・ニッケルメッキ層
- 11・・・ニッケル-コバルト合金メッキ層
- 12・・・コバルトメッキ層
- 13・・・黒鉛粉末を主成分とする導電性被膜層



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

FI

ターコード(参考)

H01M 6/06

H01M 6/06

C

Fターム(参考) 5H011 AA03 AA04 CC05 CC06 CC08

DD03 DD05 DD17 DD18

5H017 AA02 AS06 BB08 CC01 EE06

5H024 AA02 AA14 CC02 CC14 CC20

DD02 DD12 DD15 EE01 EE03

FF07

5H050 AA08 AA12 BA04 CA03 CB13

DA02 DA10 DA20 EA01 EA09

FA17 FA18 HA01